

ГИДРИРОВАНИЕ МАЛЬТОЗЫ ДО МАЛЬТИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ

Л.С. Кузнецова, М.Е. Григорьев, А.В. Грипенко, А.Е. Филатова

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

В статье показана возможность использования рутенийсодержащих каталитических систем, синтезированных с использованием цеолитов, в процессе гидрирования мальтозы до мальтита. В качестве носителей для рутения применялись различные цеолиты в H-форме: Zeolite β , Zeolite Y, Zeolite mordenite, Zeolite ZSM-5. Полученные на их основе рутениевые катализаторы показали активность в процессе гидрирования. Наиболее селективным катализатором является Ru/H-Zeolite Y, который способен проводить процесс гидрирования до высокой конверсии мальтозы (98,4%), при этом селективность по мальтиту составляет 99,2%. Кроме кинетического тестирования, катализаторы были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота и РФЭС. Установлено, что после пропитки цеолитов их удельная площадь поверхности, так и удельная площадь микро и мезо-макропор уменьшается. Данные, полученные с помощью РФЭС, показали, что на поверхности катализаторов присутствуют различные формы рутения (RuO_2 , $\text{Ru}(\text{OH})_3$, Ru^0), среди которых преобладали RuO_2 и $\text{Ru}(\text{OH})_3$, в то время как Ru^0 составлял всего около 0,1 ат.%.
Ключевые слова: цеолиты, катализатор, рутений, гидрирование мальтозы, мальтит.

Гидрирование сахаров, особенно моно- и дисахаридов (глюкозы, мальтозы, маннозы, ксилозы и др.) до соответствующих многоатомных спиртов имеет большое практическое значение. Так, мальтит, получаемый в промышленных масштабах, востребован в пищевой отрасли как заменитель сахара после сорбита [1 – 3]. Он применяется в синтезе полимеров, и в качестве добавки входит в состав косметических средств.

На сегодняшний день каталитическое гидрирование мальтозы является наиболее простым и распространенным промышленным методом производства мальтита [4]. Данный процесс проводят периодическим способом в присутствии гетерогенного катализатора, обычно – никеля Ренея. При этом в экспериментальных исследованиях нашел применение такой каталитически активный металл, как рутений; наряду с ним используют различные сплавы (Ni-P, Ni-B, Ru-B), нанесенные на разные оксиды, углерод, полимеры [4, 5–7]. Так как

процесс проводят при температуре от 80 до 150 °С и давлении водорода 3 – 10 МПа, то возможна интенсификация побочных процессов, что закономерно приводит к уменьшению селективности по мальтиту (рисунок 1).

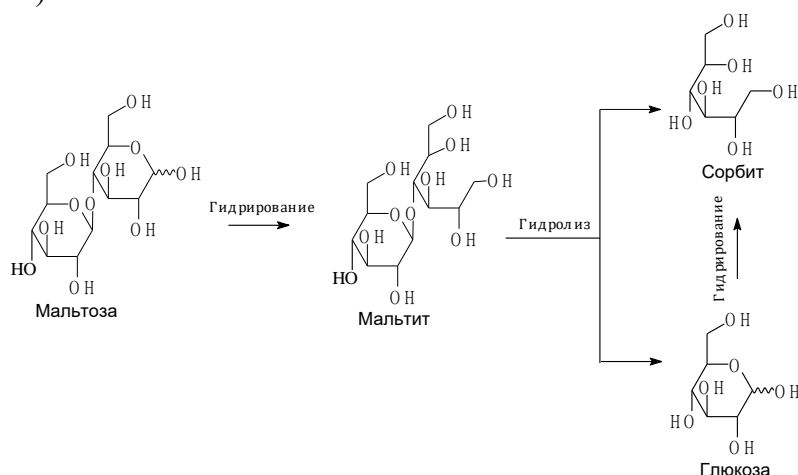


Рис. 1. Схема реакции гидрирования мальтозы

Поэтому гидрирование лучше осуществлять в более мягких условиях с использованием высокоактивного металла, например Ru. Его применение ставит вопрос о выборе подложки, которая может способствовать не только формированию металлосодержащей поверхности, формированию каталитической фазы, но и активно участвовать в самом процессе.

В данной статье показана возможность использования рутенийсодержащих каталитических систем, синтезированных с использованием цеолитов, переведенных в H-форму, – Zeolite β, Zeolite Y, Zeolite mordenite, Zeolite ZSM-5 – в процессе гидрирования мальтозы до мальтита. Показано влияние различных типов цеолитов на текстурные характеристики катализаторов; дано предположение о формировании рутенийсодержащей фазы.

Материал и метод исследования

Синтез катализаторов на основе цеолита осуществляли методом пропитки, как описано в статье [8]. В типичном эксперименте 3 г цеолита, переведенного в H-форму, пропитывали комплексным растворителем (тетрагидрофуран: метанол: вода, взятых в соотношении 10:1:1) с растворенным в нем расчетным количеством Ru(OH)Cl₃ в течение 10 мин. Ru-содержащий цеолит высушивали при 70 °С в течение 30 мин, высушенный катализатор кипятили с водным раствором NaOH (концентрация 0,1 моль/л) при непрерывном перемешивании с добавлением H₂O₂. Полученный катализатор промывали

дистиллированной водой до нейтрального pH и снова сушили при 70⁰C. Таким образом, были синтезированы следующие катализаторы: Ru/H-Zeolite β , Ru/H-Zeolite Y, Ru/H-Zeolite mordenite, Ru/H-Zeolite ZSM-5. Теоретическое содержание рутения в каждом образце – 3%.

Определение удельной поверхности и пористости осуществлялось на приборах:

1. Анализатор площади поверхности и распределения пор по размерам: BECMANCOULTERTMSA 3100TM (COULTERCORPORATION, Miami, Florida);

2. Прибор подготовка образца: BECMAN COULTERTM SA-PREPTM (COULTER CORPORATION, Miami, Florida).

Образец помещается в кварцевую предварительно взвешенную кювету, которая устанавливается в прибор подготовки образца SA-PREPTM. Параметры пробоподготовки: температура 120⁰C; газ-носитель – азот; время подготовки 60 мин. После завершения пробоподготовки кювета охлаждается и взвешивается, а затем переносится в аналитический порт прибора BECMANCOULTERTMSA 3100TM.

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) проводилась с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС – 2403 М-Т СКБ АП РАН, оснащенный анализатором энергии PNOIBOS 100 (производство Specs GmbH). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое Mg K α излучение ($h\nu = 1253.6$ эВ). Мощность источника излучения 100 Вт. Также была применена низковольтная электронная пушка для нейтрализации зарядки образца, которая происходит в диэлектриках из-за медленного возмещения потери части электронов вызываемой рентгеновскими лучами. Спектры записаны при давлении не ниже 10⁻⁸ Па с предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме образцов. Затем по спектру проводят качественный (определение химических сдвигов аналитических подуровней элементов) и количественный (определение концентраций атомов на поверхности) анализ. Особую важность для катализа данный метод представляет тем, что является поверхностно чувствительным.

Методика гидрирования мальтозы в периодическом реакторе. Навеску катализатора вносили через боковой штуцер в автоклав, затем подлили воду объемом 35·10⁻³ л через загрузочную камеру при поднятой запорной игле так, чтобы она попала в рабочую полость реактора. Раствор субстрата, заливали в загрузочную камеру при опущенной запорной игле. Общий объем жидкой фракции составлял 50·10⁻³ л. Реактор герметизировали и 3 раза производили продувку водородом. Давление водорода в системе доводили до рабочего. Нагревали автоклав с помощью термостата до необходимой температуры. Образовавшийся избыток водорода осторожно стравливали. Затем путем встряхивания в течение 30 мин при заданной температуре осуществляли насыщение

катализатора водородом. По окончании указанного времени встряхивание завершали, раствор субстрата из загрузочной камеры путем поднятия запорной иглы вводили в автоклав и вновь включали перемешивание. В процессе гидрирования проводили отбор проб катализата на анализ через определенные промежутки времени.

Анализ катализата осуществляли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. С этой целью была использована колонка Reprogel – H (500x10 мм, число теоретических тарелок 160 000) и рефрактометрический детектор.

Результаты

В работе были использованы рутений содержащие катализаторы. В качестве подложки были применены цеолиты, переведенные в H-форму: H-Zeolite β , H-Zeolite Y, H-Zeolite mordenite и H-Zeolite ZSM-5. Некоторые характеристики представленных носителей и самих катализаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1
Характеристики цеолитов и рутениевых катализаторов на их основе

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	Кремнеземный модуль цеолитов
H-Zeolite β	529	25
H-Zeolite Y	729	30
H-Zeolite mordenite	487	20
H-Zeolite ZSM-5	391	23
Ru/H-Zeolite β	488	-
Ru/H-Zeolite Y	523	-
Ru/H-Zeolite mordenite	52	-
Ru/H-Zeolite ZSM-5	299	-

Как видно из таблицы 1 при нанесении рутения на цеолиты удельная площадь уменьшается, особенно сильно при получении Ru/H-Zeolite mordenite, что, скорее всего, связано с закупориванием пор H-Zeolite mordenite. Для всех цеолитных катализаторов было обнаружено снижение удельной площади поверхности как микропор, так и мезо-макропор (таблица 2, данные модели t-plot).

Таблица 2
Удельная площадь поверхности микропор и мезо-макропор цеолитов и рутениевых катализаторов на основе модели t-plot

Образец	S _{удельная мезо-макропор} , м ² /г	S _{удельная микропор} , м ² /г
H-Zeolite β	203	341

H-Zeolite Y	91	636
H-Zeolite mordenite	56	430
H-Zeolite ZSM-5	77	310
3% Ru/H-Zeolite β	193	294
3% Ru/H-Zeolite Y	37	552
3% Ru/H-Zeolite mordenite	46	6
3% Ru/H-Zeolite ZSM-5	72	227

После пропитки цеолит H-Zeolite β солью рутения, полученный образец сохраняет свою мезомезопористую структуру. Наибольшее снижение мезо-макропор (примерно на 59%) было обнаружено для Ru/H-Zeolite Y, что, вероятно, связано с неравномерным осаждением фазы, содержащей Ru. В случае Ru/H-Zeolite mordenite происходит резкое снижение удельной площади поверхности микропор (более чем на 98%) по сравнению с исходным цеолитом. Согласно данным РФЭС (таблица 3) образец Ru/H-Zeolite mordenite имеет на своей поверхности довольно высокое содержание каталитической фазы (предположительно RuO₂). Таким образом, наблюдаемое снижение удельной площади поверхности микропор может быть связано с образованием большого количества частиц, содержащих Ru, блокирующих внешнюю поверхность подложки.

Таблица 3
Сравнение результатов деконволюции полосы Ru 3d для синтезированных образцов Ru/цеолита (значения энергии связи для Ru 3d_{5/2}, эВ, указаны в скобках)

Образец	Соединения рутения, обнаруженные на поверхности (в ат.%) и соответствующие энергии связи (эВ)		
	RuO ₂	Ru(OH) ₃	Ru ⁰
Ru/H-Zeolite β	0,2 (281,3)	0,4 (282,1)	0,1 (280,3)
Ru/H-Zeolite Y	0,5 (281,3)	0,5 (282,1)	0,1 (280,3)
Ru/H-Zeolite mordenite	0,7 (281,3)	0,5 (282,3)	0,1 (279,9)
Ru/H-Zeolite ZSM-5	1,2 (281,3)	0,9 (282,1)	0,2 (280,2)

Данные РФЭС (таблица 3) выявили различные формы рутения (RuO₂, Ru(OH)₃, Ru⁰) на поверхности катализаторов, среди которых преобладали RuO₂ и Ru(OH)₃, в то время как Ru⁰ составлял всего около 0,1 ат.%. Наибольшее общее содержание рутения было обнаружено на поверхностях Ru/H-Zeolite mordenite и Ru/H-Zeolite ZSM-5.

Все катализаторы были протестированы в гидрировании мальтозы до мальтита. Условия проведения опытов: 0,4 г катализатора, начальная концентрация мальтозы 0,4 моль/л, 140 °С, давление водорода 40 атм, время насыщения катализатора водородом 30 мин. Полученные результаты представлены на рисунке 2.

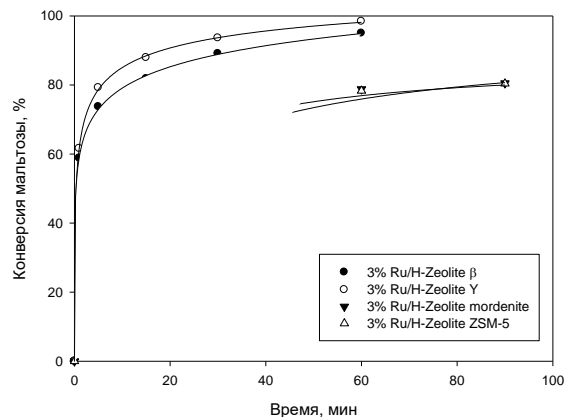


Рис. 2. Конверсия мальтозы от времени для разных цеолитных катализаторов

Как видно из рисунка 2 катализаторы Ru/H-Zeolite β и Ru/H-Zeolite Y проявляют высокую активность, на что указывает достижение значительной конверсии мальтозы за небольшой промежуток времени, а также сильное повышение конверсии в начальный период времени. Возможно, это связано с высоким значением удельной площади, как самой поверхности данных каталитических систем, так и микропор, а также с формированием мелкодисперсных Ru-содержащих частиц.

Учитывая повышенную температуру (140 °С) и то, что носители содержат кислотные центры, можно указать, что это будет влиять на селективность по мальтиту. Поэтому, кроме конверсии мальтозы была рассчитана селективность, которая приведена в таблице 4. Как видно из таблицы 4 наибольшее значение конверсии мальтозы достигается при использовании Ru/H-Zeolite β и Ru/H-Zeolite Y, однако для Ru/H-Zeolite β наблюдается низкая селективность по мальтиту из всех представленных катализаторов; наибольшую селективность проявляет Ru/H-Zeolite Y.

Таблица 4
Значения конверсии и селективности по сорбиту для цеолитных катализаторов

Образец	Время, мин	Конверсия, %	Селективность по мальтиту, %
Ru/H-Zeolite β	60	95,0	97,4
Ru/H-Zeolite Y	60	98,4	99,2

Ru/H-Zeolite mordenite	60	78,8	99
Ru/H-Zeolite ZSM-5	60	78,3	98,4

Соотношение между содержанием в пробе мальтозы, мальтита и суммарно побочных продуктов, получаемых в процессе гидрирования мальтозы на Ru/H-Zeolite Y, приведено на рисунке 3.



Рис. 3. Соотношение между содержанием в пробе мальтозы, мальтита и суммарно побочных продуктов (катализатор – Ru/H-Zeolite Y)

В ходе реакции не происходит существенного увеличения содержания побочных продуктов, поэтому выход мальтита остается высоким (селективность по мальтиту не ниже 94%). Представленная зависимость (рис. 3) показывает, что мальтоза – практически полностью – количественно переходит в мальтита. Из побочных продуктов реакционной массы больше всего содержится сорбита – продукт гидрирования глюкозы и гидролиза мальтита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 23-79-00009).

Заключение

Все представленные катализаторы на основе цеолитов – Ru/H-Zeolite β , Ru/H-Zeolite Y, Ru/H-Zeolite mordenite, Ru/H-Zeolite ZSM-5 – показали активность в гидрировании мальтозы до мальтита. Наиболее селективным катализатором является Ru/H-Zeolite Y, который способен проводить процесс гидрирования до высокой конверсии мальтозы (98,4%). Данные катализаторы имели большую удельную площадь

поверхности, а также микропористую структуру (кроме Ru/H-Zeolite mordenite). Анализ РФЭС показал наличие на поверхности катализатора различные формы рутения (RuO_2 , $\text{Ru}(\text{OH})_3$, Ru^0), среди которых преобладали RuO_2 и $\text{Ru}(\text{OH})_3$.

Список литературы

1. Bonnin I., Méreau R., Tassaing T., Jérôme F. // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2021. Vol.9. P. 9240-9247
2. Zada B., Chen M., Chen C., et al. // Science China Chemistry. 2017. Vol. 60. P. 853-869
3. Kuusisto J., Tokarev A.V., Murzina E.V., et al. // Catalysis Today. 2007. Vol. 121. P. 92-99
4. Meng Q., Li H., Li H. // Journal Physical Chemistry C. 2008. Vol. 112. P. 11448-11453
5. Sifontes V.A., Rivero D., Wärnå J.P., Mikkola J.P., Salmi T.O. // Topics in Catalysis. 2010. Vol. 53. P. 1278-1281
6. Wang Y., Xu L., Xu L., et al. // Chinese Journal of Catalysis. 2013. Vol. 34. P. 1027-1032
7. Li H., Chu D., Liu J., Qiao M., Dai W., Li H. // Advanced Synthesis and Catalysis. 2008. Vol. 350. P. 829-836
8. Grigorev M.E., Mikhailov S. P., Bykov A. V., Tiamina I. Yu., Nikoshvili L. Zh., Sulman M. G., Vasiliev A. L., Sidorov A. I., dos Santos T. V., Meneghetti M. R., Plentz Meneghetti S. M., Bronstein L. M., Matveeva V. G. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2021. Vol. 610., <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125722>

Об авторах:

ГРИГОРЬЕВ Максим Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: GE.Max2015@yandex.ru.

КУЗНЕЦОВА Любовь Сергеевна – магистр 2-го года обучения, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: hapatinik@mail.ru.

ГРИПЕНКО Анастасия Викторовна – магистр 2-го года обучения, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: pearlthebest@ Rambler.ru.

ФИЛАТОВА Анастасия Евгеньевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: afilatowa@mail.ru.

HYDROGENATION OF MALTOSE TO MALTITOL USING ZEOLITE-BASED CATALYSTS

L.S. Kuznetsova, M.E. Grigoriev, A.V. Gripenko, A.E. Filatova

Tver State Technical University, Tver

The article shows the possibility of using ruthenium-containing catalytic systems synthesized using zeolites in the process of hydrogenation of maltose to maltitol. Various zeolites in the H-form were used as carriers for ruthenium: Zeolite β , Zeolite Y, Zeolite mordenite, Zeolite ZSM-5. The ruthenium catalysts obtained on their basis showed activity in the hydrogenation process. The most selective catalyst is Ru/H-Zeolite Y, which is capable of carrying out the hydrogenation process to a high maltose conversion (98.4%), while the selectivity for maltitol is 99.2%. In addition to kinetic testing, the catalysts were studied by low-temperature nitrogen adsorption and XPS. It has been established that after impregnation of zeolites, their specific surface area and the specific area of micro and meso-macropores decrease. Data obtained using XPS showed that various forms of ruthenium (RuO_2 , $\text{Ru}(\text{OH})_3$, Ru^0) were present on the surface of the catalysts, among which RuO_2 and $\text{Ru}(\text{OH})_3$ predominated, while Ru^0 was only about 0.1 at.%.

Keywords: Zeolites, catalyst, ruthenium, hydrogenation of maltose, maltitol.

Дата поступления в редакцию: 05.02.2024.

Дата принятия в печать: 28.02.2024.